

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

D21H 17/65

D21H 17/29

D21H 17/55

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95101155.3

[45]授权公告日 2000 年 5 月 24 日

[11]授权公告号 CN 1052770C

<p>[22]申请日 1990.11.9 [24]颁证日 2000.2.26</p> <p>[21]申请号 95101155.3</p> <p>分案原申请号 90109033.6</p> <p>[30]优先权</p> <p>[32]1989.11.9 [33]SE [31]8903753-5</p> <p>[73]专利权人 埃卡·诺贝尔公司</p> <p>地址 瑞典苏特</p> <p>[72]发明人 约翰逊·H·艾里克</p> <p>拉斯逊·B·伏德玛</p> <p>[56]参考文献</p> <p>CN1035859A 1989. 9. 27</p> <p>WO8600100 1984. 6. 7</p> <p>WO8605826 1985. 4. 3</p> <p>审查员 祁建伟</p>	<p>[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事 务所</p> <p>代理人 侯天军</p> <p>权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图页数 0 页</p>
---	---

[54]发明名称 使用一种新的硅溶胶的造纸方法

[57]摘要

本文介绍了一种硅溶胶,它含有高含量微粒凝胶和已铝改性的高比表面积颗粒。溶胶的制备方法可包括对水玻璃溶液酸化、在含一定的干物质时碱化、颗粒生长和铝改性。溶胶特别适于在造纸工业中与阳离子聚合物结合作为添加剂。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种由含有纤维、可选的填料的纤维素悬浮液造纸的方法,将阳离子聚合物和阴离子硅溶胶加入悬浮液中,悬浮液就在网上成形并脱水,其特征在于向悬浮液中加入阳离子聚合物和其形成聚集体或微凝胶的程度相应的 S -值为8—45%、含有比表面积为750—1,000平方米/克、且已用铝改性至改性程度为2—25%的二氧化硅颗粒的溶胶。

2. 根据权利要求1的方法,其特征在于溶胶的 S -值在10—30%范围内。

3. 根据权利要求1的方法,其特征在于硅溶胶颗粒的比表面积在800—950平方米/克范围内。

4. 根据权利要求2的方法,其特征在于硅溶胶颗粒的比表面积在800—950平方米/克范围内。

5. 根据权利要求1、2、3或4的方法,其特征在于向悬浮液中加入溶胶和阳离子聚合物,阳离子聚合物可以是阳离子淀粉或阳离子聚丙烯酰胺。

6. 根据权利要求1、2、3或4的方法,其特征在于向悬浮液中加入溶胶、阳离子淀粉和阳离子合成聚合物。

7. 根据权利要求1或5的方法,其特征在于,以 SiO_2 与纤维

和可选的填料的干重比计算,硅溶胶的加入量为至少 0.01kg/吨。

8. 根据权利要求 7 的方法,其特征在于,以 SiO_2 与纤维和可选的填料的干重比计算,硅溶胶的加入量为 0.05—5kg/吨。

9. 根据权利要求 1、5 或 6 的方法,以 SiO_2 计算,阳离子聚合物与溶胶的比例在 0.2 : 1 至 100 : 1 的范围内。

使用一种新的硅溶胶的造纸方法

本发明涉及新的硅溶胶，适于生产该硅溶胶的方法以及这种新的硅溶胶在造纸工业中的用途。本发明进一步涉及具有高比表面积并且其微粒凝胶含量相当高的新的硅溶胶。这种新的硅溶胶特别适于与阳离子型聚合物一起作为添加剂在造纸工业中使用。

硅溶胶（此处指硅水溶胶）是含非常小的二氧化硅颗粒的含水系统，它可用于一些应用领域，除其它因素外，这取决于颗粒大小。近几年来，以带有阴离子型颗粒的二氧化硅为基的溶胶已在造纸工业中扩大了应用。此处，硅溶胶与阳离子型聚合物一起作为纸浆的添加剂，其主要作用是在造纸时增加留着率和脱水效果。例如在欧洲专利第 4 1 0 5 6 号中公开了在造纸工业中与阳离子型淀粉结合使用的胶体二氧化硅溶胶的用途。PCT 申请第 W O 8 6 / 0 0 1 0 0 号和第 W O 8 6 / 0 5 8 2 6 号公开了硅溶胶分别与表面基团至少含有铝的颗粒，及天然阳离子型聚合物和阳离子型聚丙烯酰胺相结合。通常，所说的二氧化硅颗粒的比表面积在 5 0 — 1, 0 0 0 平方米/克范围内。造纸工业中所用的溶胶是含有胶体颗粒的，其尺寸一般从约 4 至约 7 纳米，即比表面积从约 7 0 0 至约 3 0 0 平方米/克，而商业上一直是首选颗粒比表面积约为 5 0 0 平方米/克的溶胶。通常一直认为含上述给定尺寸的胶体颗粒的溶胶已经得到最好的结果，而且就稳定性而言，这类溶胶被认为是理想的。通常，希望商用的硅溶胶

尽可能是单分散性的，即希望它的颗粒尺寸分布尽可能地窄。所以，生产溶胶时均注意避免生成微粒凝胶。

本发明涉及新的硅溶胶，其特征在于它们具有较低的S-值，而且溶胶颗粒有高比表面积。已经发现这些含有阴离子型颗粒的溶胶可用于造纸工业和相似的产品中，它们与阳离子型聚合物结合使用时对于改进留着率和脱水得到很好的效果。除所附的权利要求书中定义的硅溶胶外，本发明还涉及如在所附的权利要求书中定义的硅溶胶的生产和硅溶胶的用途。

如上所述，本发明的硅溶胶的特征在于它们的高比表面积，在750—1,000平方米/克范围内。给出的比表面积是按《分析化学》28(1956):12, 1981—1983中Sears所写的方法用NaOH滴定测得的。比表面积在750—950平方米/克范围内较好，在800—950平方米/克范围内更好。本发明的另一个特性是与造纸工业中已知的市售溶胶相比其S-值较低。本发明的溶胶的S-值在8—45%范围内，10—35%较好，10—30%更好。给出的S-值是用《物理化学杂志》60(1956), 955—957中Iler, R、K和Dalton, R、L、所写的方法测量和计算的。可以说S-值是聚集体形成程度或微粒凝胶形成程度的一种计量单位，所以较低的S-值表示微粒凝胶含量较高，S-值也可作为在分散相中SiO₂含量的计量单位（以重量百分计）。本发明溶胶的颗粒表面用铝进一步改性至铝改性程度为2—25%，以3—20%为好。铝的表面改性程度是指在颗粒表面上铝原子取代硅原子的数目。改性程度以百分数表示，以每平方纳米8个硅烷醇基为基准计算。这在《胶体和界面科学杂志》55(1976):1,

25-34 Iler, R、K、的文章中已有记载。溶胶的 S_{10} 一值在很大程度上与颗粒尺寸分布相关。由于聚集体的形成,本发明的溶胶有较宽的颗粒尺寸分布。可以说明这一点的事实是该溶胶中的 SiO_2 有 10% (重量) 是大于 20 纳米的聚集体,通常这样的聚集体多于 20% (重量)。所得的值是用凝胶渗透色谱 (GPC) 测得的 (柱子: Shodex B-806; 洗脱剂: 0.05 M $NaHCO_3$, PH 值用 $NaOH$ 调至 9.2, 用量: SiO_2 含量为 1% 的溶胶 100 微升, 检测: 红外指数测量)。以 SiO_2 计, 本发明的溶胶的干燥物质含量以约 3% 至约 15% (重量) 较好, 干燥物质的含量在约 5% 至约 12% (重量) 的范围内更好。

本发明还涉及生产溶胶的方法, 该方法适于生产具有较低 S_{10} 一值, 宽的颗粒尺寸分布和含有高比表面积颗粒的溶胶。本发明的方法特别适于生产具有上述特征的溶胶。

根据本发明的方法, 制备溶胶从传统的碱性水玻璃, 钾水玻璃或钠水玻璃作为起始原料, 从钠水玻璃作为起始原料制备较好。正如已知的在水玻璃中 SiO_2 与 Na_2O 或 K_2O 的比例在 1.5:1 至 4.5:1 范围内, 在 2.5:1 至 3.9:1 范围内更好 (以下 Na_2O 和 K_2O 以 M_2O 表示)。水玻璃用的是稀释溶胶, 其 SiO_2 的含量以约 3% 至约 12% (重量) 为好, 从约 5% 至约 10% (重量) 更好。通常 PH 值为约 13 或高于 13 的水玻璃要酸化至 PH 值从约 1 至约 4。酸化可以用已知的方法加入无机酸进行, 例如可用硫酸, 盐酸和磷酸或用时选用可用于水玻璃的酸化的其它已知的化学品如硫酸铵和二氧化碳。加无机酸时分两步进行酸化, 第一步酸化至 PH 值约 8 至 9, 然后在进一步酸化至 PH 值为约 1 至约 4 之前, 让其发生一定程度的成熟即让颗粒生长。然而用酸性阳离子交换剂进行

酸化更好。除其它优点以外,用该交换剂可得到更稳定的产品和几乎不含钠的酸性溶胶。用强酸性阳离子交换树脂如磺酸型进行酸化较好。酸化进行到PH值从约2.0至4.0较好,从约2.2至约3.0更好。然后将酸化后的酸性溶胶制成碱性。碱化可用传统的碱如氢氧化钠,氢氧化钾或氢氧化铵进行。然而加入水玻璃进行碱化更好。将钾水玻璃和钠水玻璃,特别是钠水玻璃(其 SiO_2 与 M_2O 的摩尔比如上文所述)用于这一碱化步骤。用于碱化的水玻璃溶液中的 SiO_2 含量在约3%至约35%(重量)范围内较好,在5%至30%(重量)范围内更好。碱化进行至PH值至少为8是合适的,以进行至8至11范围内为宜。最好进一步碱化,进行至 SiO_2 与 M_2O 的最终摩尔比在约20:1至约75:1,在约30:1至约60:1的范围内更好。在如上述方法制备溶胶时,微粒凝胶的多少可受几方面的影响,并可控制到所希望的值。微粒凝胶的多少可受含盐量,制备酸性溶胶时和碱化时浓度调节的影响,因为在这些步骤中,当PH值为约5超过溶胶的最低稳定性时,微粒凝胶的多少就受到影响。在这个过程中,延长时间可使微粒凝胶的多少达到所希望的值。在碱化时用调节干燥物含量即 SiO_2 含量的方法特别适合于控制微粒凝胶的多少,因此较高的干燥物含量得到较低的S—值。在碱化过程中,将 SiO_2 含量保持在7—4.5%(重量)可使S—值控制在8—45%。为了得到S—值为10—30%范围内的溶胶,在碱化时将 SiO_2 含量保持在6.8—5.5%(重量)范围内。酸性溶胶有大于1,000平方米/克的高比表面积颗粒,通常约为1,300平方米/克。碱化以后,由于颗粒生长,所以比表面积减小了。碱化以后随着颗粒生长可达到所希望的比表面积,接着用铝进行改性使它稳

定下来。用在室温下存放较长时间（如一天至约二昼夜）或加热的方法可使表面积减小到所希望的值。如用加热的方法，应调节时间和温度，这样采用较高温度时相应用较短的时间。尽管在非常短的时间内使用相当高的温度是可以的，但是实际上在较长时间内使用较低温度更合适。从实际中看，在较短时间内，（不超过约2小时）在不高于约50℃的温度条件下进行热处理是合适的，例如将溶胶在约35℃温度条件下加热约1小时。以这种方法制备的溶胶含有非常高的比表面积，在750—1,000平方米/克范围内。为了使这个高比表面积稳定并且在贮存时不降低，要进行表面改性。用于表面稳定的表面改性剂是铝改性剂，使用铝酸盐铝酸钠或铝酸钾进行，用铝酸钠较好。用已知的方法进行颗粒表面的铝改性，正如前面所述的使表面改性程度达到2—25%，特别是达到3—20%。如果在铝改性之前溶胶含有太多的钠，就应该用离子交换的方法除去太多的钠。如果进行离子交换，需在铝改性之前将PH值调至大于7，以防止铝酸盐在改性阶段分解。根据本发明的方法，任选浓缩后，可以制备干燥物含量为约3%至约15%（重量）的硅溶胶，得到的硅溶胶表现出良好的贮存稳定性，即贮存几个月后比表面积也没有实质性减少并且无凝胶生成。

本发明的含有阴离子颗粒的新溶胶，特别适用于造纸工业。本发明还涉及溶胶的这种用途。正如前面介绍的，人们已知在造纸工业中与阳离子型聚合物结合使用以二氧化硅为基的溶胶，其主要的是改进留着率和脱水性能。本发明的硅溶胶以早已知道的使用含阴离子颗粒的硅溶胶的相应方法使用。在造纸工业中，它们与阳离子型聚合物结合使用得到了对留着率和脱水性能的重大改进。由于溶胶的S—值低且比表面积高，得到了很好的留着率和脱水效果。除了有利于溶胶颗

粒表面的稳定以外，既使在酸性PH值下，铝改性剂也能使其保持高的负电荷，而未被铝改性的溶胶就不是这样。这表明在造纸工业中在PH值从4—10全部范围内均可使用这种溶胶，并能获得良好的效果。改进的脱水效果也意味着可以增加造纸机器的速度，在造纸机器的压榨（Press）和干燥阶段中需除去的水量减少了，由此得到一种经济上大为改进了的造纸方法。特别值得一提的是，在达到所需相同结果的条件下，与市售溶胶相比，本发明的溶胶用量（以SiO₂计）大大减少。

本发明还涉及具有在权利要求书中写到的特征的造纸方法。该方法是一种由含有纤维、可选的填料的纤维素悬浮液造纸的方法。该方法的步骤为将阳离子聚合物和阴离子硅溶胶加入悬浮液中，悬浮液就在网上成形并脱水。该方法的特征在于向悬浮液中加入阳离子聚合物，其Si—值为8—45%并含有比表面积为750—1,000平方米/克、且已用铝改性至改性程度为2—25%的二氧化硅颗粒的溶胶。关于本发明的阳离子型聚合物，那些在造纸工业中常用作助留剂和/或湿强度剂的聚合物都是合适的，它们可以是天然的如以碳水化合物为基的或合成的聚合物。阳离子型聚合物合适的例子有阳离子淀粉、阳离子瓜耳胶、阳离子聚丙烯酰胺、聚乙烯亚胺、聚酰氨基胺和聚（二烯丙基二甲基氯化铵）。阳离子型聚合物可以分别使用或相互结合使用。较好的阳离子型聚合物有阳离子淀粉和阳离子聚丙烯酰胺。在特别好的方案中，硅溶胶是与阳离子淀粉和阳离子合成聚合物结合使用的，后者为阳离子聚丙烯酰胺时特别好。

根据本发明，造纸生产中硅溶胶和阳离子型聚合物的用量可在很宽范围内变化，除其它因素外，这取决于纸浆种类、所用填料和其它条

件。以纤维和可选的填料（干重）中所加的 SiO_2 计算，溶胶的量至少应为 0.01 千克/吨，在 0.05 千克/吨至 5 千克/吨范围内较好，在 0.1 至 2 千克/吨范围内更好。宜将溶胶投入到干物质含量为 0.1~5%（重量）的纸浆料中。阳离子聚合物的量在很大程度上取决于聚合物种类和使用聚合物所希望达到的其它效果。对于合成阳离子聚合物，以纤维和可选的填料（干重）中加入的聚合物干重计算，通常至少需用 0.01 千克/吨，0.01—3 千克/吨较好，0.03—2 千克/吨更好。对于以碳水化合物为基础的阳离子聚合物如阳离子淀粉和阳离子瓜耳胶，以纤维和可选的填料（干重）中加入的聚合物干重计算，通常至少需用 0.1 千克/吨。对于这些聚合物，使用 0.5—30 千克/吨较好，1—15 千克/吨更好。阳离子聚合物与溶胶的重量比，以 SiO_2 计，通常至少应为 0.01 : 1、至少 0.2 : 1 更好。确定阳离子聚合物的上限主要是个经济费用问题。对于阳离子程度较低的聚合物如阳离子淀粉（单独或其它阳离子聚合物结合使用时），可用很大量，可达 100 : 1 或更高的比率，其限度主要取决于经济因素。对于大多数体系来说，以 SiO_2 计，阳离子聚合物与溶胶之比从 0.2 : 1 至 100 : 1 范围内是合适的。当硅溶胶与阳离子淀粉和阳离子合成聚合物（尤其是聚丙烯酰胺）结合使用时，硅溶胶与后二者的重量比在 0.5 : 1 至 200 : 1 的范围内较好，在 2 : 1 至 100 : 1 的范围内更好。本发明的硅溶胶当然可在造纸工业中与造纸中常用的化学品如疏水剂、干强度剂、湿强度剂等等结合使用。将本发明的溶胶和阳离子型聚合物与铝化合物结合一起使用较好，因为已经发现铝化合物可以进一步改进留着率和脱水性能。任何已知的用于造纸工业的铝化合物都可使用，

例如明矾、多铝化合物、铝酸盐、氯化铝和硝酸铝。铝化合物的用量也可在很宽范围内变化，以 SiO_2 和 Al_2O_3 计算，铝化合物与溶胶的重量比至少为 $0.01:1$ 是合适的。这个比例不宜超过 $3:1$ ，在 $0.02:1$ 至 $1.5:1$ 的范围内较好。多铝化合物的例子可以是多氯化铝、多硫酸铝和含有氯和硫酸根离子的多铝化合物。除氯离子外，多铝化合物还可含有其它阴离子如由硫酸、磷酸、有机酸如柠檬酸和草酸衍生的阴离子。

本发明硅溶胶与阳离子聚合物可在造纸工业用于各种含纤维的纤维素纸浆。以干物质计，纸浆宜至少含有50%(重量)这样的纤维。各组分可用作纤维纸浆的添加剂，其中纸浆可以从化学浆如硫酸盐浆和亚硫酸盐浆、预热法机械浆、精制机械浆或磨木浆包括阔叶木浆和针叶木浆得到的，各组分还可用于循环纤维纸浆。纸浆也可含有常用的无机填料如高岭土、二氧化钛、石膏、白垩和滑石。此处所用的纸和造纸生产的概念当然不仅包括纸，而且包括其它片状或网状含有纤维素纤维的各产品，如纸浆片、纸浆板和纸板以及它们的生产方法。

本发明溶胶可在PH值约4至约10这个很宽的范围内在造纸工业中使用。

添加顺序可以任意安排，但在加溶胶之前先加阳离子聚合物更好。如果同时使用阳离子淀粉和阳离子合成聚合物，也宜按这种顺序添加。

下列实施例进一步说明本发明，但是不作为对本发明的限制。份数和百分比分别为份数(重量)和百分比(重量)，另有说明的除外。

· 实施例 1A—1L

下面的实施例说明本发明溶胶的制备方法。在所有实施例中，如果没有给出其它信息，所用的水玻璃，硅胶钠的 SiO_2 与 M_2O 的摩尔比为约 3.5，所有铝酸钠溶液中 Al_2O_3 含量均为 25%。

实施例 1 A

用 11,560 克水将含 24.2% SiO_2 的 3,400 克硅酸钠稀释至含 5.5% SiO_2 。将所得的溶液泵压通过一根填有 Amberlite IR-120 型阳离子交换剂的柱子。用水将 14,000 克离子交换过的溶液稀释至 SiO_2 含量为 5.20%，用 1,350 克 SiO_2 含量为 5.5% 的硅酸钠溶液碱化。这样碱化后， SiO_2 含量为约 5.225%。

然后在 38°C 加热溶液 40 分钟，再冷却至室温。

为了稳定高比表面积，随后将溶液用铝改性。改性按下列方法进行：在搅拌下向 5,000 克溶液中加入氢饱和的阳离子交换树脂至溶液的 PH 值降至约 7.5，然后将阳离子交换树脂过滤掉。由于产物钠含量较低，这些处理改进了最终产品的稳定性。将溶液加热至 35°C，然后加入 56.55 克铝酸钠溶液。铝盐在使用之前已用 443.5 克水稀释。

加完铝酸盐后，得到的溶胶 A 颗粒的比表面积为约 910 平方米/克，其表面积具有良好的稳定性。该溶胶的 S 一值为 32%。铝改性程度为 10%，PH 值为约 9.5。

实施例 1 B

为了制得更高铝改性程度的相应的溶胶，对制备的铝改性溶胶 A 进行处理。在搅拌下，向 1,000 克溶胶 A 中加入离子交换树脂 IR-120 至 PH 值降至约 7.5。这样做是使铝改性时的 PH 值不

会因太高而导致损害稳定性。

滤掉离子交换树脂，将溶液加热至 35°C ，然后在 45 分钟内加入 6.60 克铝酸钠溶液。铝酸盐溶液在加入前已用 58.4 克水稀释。

由此得到的溶胶 B 确实比溶胶 A 具有较高的铝改性程度，即 15%，但是在其它方面与溶胶 A 相同。

实施例 1 C

用 8,800 克水稀释 SiO_2 含量为 24.2% 的 3,400 克硅酸钠溶液至 SiO_2 含量为 6.74%。

按照实施例 1 A 的方法在一根柱子内将该溶液进行离子交换至 PH 值为约 2.5。

用水稀释 11,000 克离子交换过的溶液至 SiO_2 含量为 6.54%，再用 1,100 克 SiO_2 含量为 6.74% 的硅酸钠溶液碱化。碱化后 SiO_2 含量为约 6.55%。按照实施例 1 A 的方法加热。

按照实施例 1 A 的方法对 5,000 克溶胶进行铝改性。

在本实施例中加入的铝酸钠为 69.4 克，在加入之前，它已用 580.6 克水稀释。得到的溶胶 C 颗粒的比表面积为 894 平方米/克，S 一值为 13%。铝改性程度为 10%。

实施例 1 D

以实施例 1 B 中同样的方式用离子交换树脂将 1,000 克溶胶 C 的 PH 值降低。

滤掉离子交换树脂后，溶液加热至 35°C ，在搅拌下加入 7.4 克铝酸钠溶液。在加入之前铝酸盐溶液已用 67.6 克水稀释。这样得

到的铝改性程度为 15 %。

实施例 1 E

用水稀释硅酸钠溶液并在一个柱子内进行离子交换，使溶胶的 SiO_2 含量为 5.23 %。

向 4,000 克这种溶胶中加入 415 克 SiO_2 含量为 5.25 % 的硅酸钠溶液。

在 40 °C 加热碱化的溶液 40 分钟，然后立即冷却。

以前述同样的方式用铝改性剂稳定表面。向 2,000 克溶胶中加入 23.9 克铝酸盐溶液，该铝盐溶液在加入之前已用水稀释至 240 克。得到的溶胶颗粒的比表面积为 863 平方米/克，S 一值为 32 %，铝改性程度为 10 %。

实施例 1 F

以实施例 1 E 中同样的方式对硅酸钠溶液进行离子交换使酸溶胶中的 SiO_2 含量为 6.30 %。

向 4,000 克这种溶胶中加入 499.7 克 SiO_2 含量为 5.25 % 的水玻璃溶液。碱化后 SiO_2 含量为 6.18 %。以实施例 1 E 中同样的方式加热溶胶。

然后以实施例 1 E 中同样的方式对溶胶进行铝改性，方法是向 2,000 克溶胶中加入 28.6 克铝酸盐溶液，该铝盐已用水稀释至 280 克。

得到的溶胶 F 的颗粒的比表面积为 873 平方米/克，S 一值为 21 %，铝改性程度为 10 %。

实施例 1 G

在铝改性之前加热之后取 1,000 克溶胶 F。

以同样的方式对溶胶进行铝改性，但改性程度较低。向 1,000 克溶胶中仅加入 7.1 克铝酸钠溶液，该铝盐溶液已用 62.9 克水稀释。得到的溶胶的铝改性程度为 5%。

实施例 1 H

向 1,000 克制得的溶胶 F 中加入离子交换树脂(Amberlite I R—120)至 PH 值为约 7.5，然后滤去离子交换树脂。

继续进行铝改性。这次加入 7.0 克已用 63 克水稀释的铝酸盐溶液使最后得到的溶胶 H 的铝改性程度为 15%。

实施例 1 J

将 SiO₂ 与 M₂O 比为 3.53 的水玻璃溶液稀释至 SiO₂ 含量为 7.05%，然后在柱子中进行离子交换。

向在离子交换时得到的 4,000 克酸溶胶中加入 376.1 克水和 392.4 克 SiO₂，含量为 7.05% 的水玻璃溶液。

使碱化的溶液在室温过夜催熟。

以铝改性的方式稳定高表面积。向 2,000 克溶胶中加入已用 268.6 克水稀释过的 31.4 克铝酸钠。得到的溶胶丁颗粒的比表面积为 962 平方米/克，S—值为 12%，铝改性程度为 10%。

实施例 1 K

在本实施例中，对实施例 1 J 中已碱化、加热但未铝改性的溶胶进行铝改性至较低的铝改性程度。向 2,000 克溶胶中加入 15.7 克铝酸钠溶液，该铝酸盐已用 134.3 克水稀释过。由此得到的铝改性程度为 5%。

实施例 1 L

稀释水玻璃溶液并在一个大柱子中进行离子交换,这样得到930千克 SiO_2 ,含量为6.24%的溶胶。向该溶胶中加入66千克水和26千克 SiO_2 ,含量为23.4%的水玻璃溶液。然后在室温加热溶液过夜。在离子交换柱中对溶胶进行阳离子交换,调节PH值后在一个反应容器中加入铝酸钠进行铝改性。铝酸盐溶液的用量为7.2千克,是已用22.8千克水稀释过的。总投料时间为4小时。得到的溶胶颗粒的比表面积为828平方米/克, Si —值为25%,表面铝改性程度为5%。

实施例 2 a—2 f

在下面的试验中,对与阳离子聚合物结合使用于造纸工业中的新溶胶进行评估。

留着特性是在800转/分用Britt过滤留着动态测定仪 (Britt Dynamic Drainage Jar)测定的。这在造纸工业是一个常用的测定留着率的方法。

脱水特性是根据SCAN—C 21: 65在加拿大标准打浆度测验器 (CSF) 中测定的。在45秒内在800转/分下将药品加入带有封闭出口的Britt过滤留着动态测定仪,然后将纸浆系统移到打浆度设备中。脱水结果以毫升CSF给出。

实施例 2 a

在本实施例中,纸浆由60%漂白的桦木硫酸盐浆和40%漂白的松木硫酸盐浆制得。向纸浆中加入30%白垩作为填料,然后稀释至浓度为5克/升。再加入1克/升的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。

纸浆的细小纤维含量为37.2% (干重), PH值为7.5。

关于阳离子型聚合物,可单独或结合使用取代度为0.042的阳离子淀粉 (CS) 和具有中等高电荷及相当高分子量的阳离子聚丙

烯酰胺 (PAM)。在本实施例中 使用实施例 1 中的溶胶 G。作为比较, 使用如 PCT 申请第 WO 86/00100 号中公开的 倡改性的比表面积为 500 平方米/克的硅酸溶胶。以阳离子淀粉、阳离子聚丙烯酰胺、溶胶的顺序加入药品, 然后测定留着率。所有用量以纸浆系统 (干重) 计列于下表。

CS	PAM	溶胶 G	市售溶胶	留着率
千克/吨	千克/吨	千克/吨	千克/吨	%
—	—	—	—	18.0
10				35.9
	0.3			53.5
10	0.3			51.7
10		0.5		61.2
10		1.0		79.2
10			0.5	47.9
10			1.0	60.1
10	0.3	0.5		71.1
10	0.3	1.0		86.7
10	0.3		0.5	61.8
10	0.3		1.0	70.7

本实施例表明与表面积较低的市售溶胶相比, 含有高比表面积、低 S 一值的颗粒的本发明的溶胶在留着率上有显著改进。使用 10 千克/吨阳离子淀粉和 0.5 千克/吨溶胶时, 留着率从 47.9% 增至 61.2%, 使用 1.0 千克/吨溶胶时, 留着率从 60.1% 增至

79.2%。

如果再加上0.3千克/吨阳离子聚丙烯酰胺，溶胶用量为0.5千克/吨时，留着率从61.8%增至71.1%；溶胶用量为1.0千克/吨时，留着率从70.7%增至86.7%。

单独使用0.3千克/吨阳离子聚丙烯酰胺时，留着率为53.5%，如果另外加入10千克/吨阳离子淀粉，留着率减至51.7%。然而，与溶胶结合使用这两种聚合物则可得到意想不到的良好效果。

实施例2b

在本实施例中评估溶胶A、B、C和D的脱水效果。

纸浆是由60%漂白的桦木硫酸盐浆与40%漂白的松木硫酸盐浆组成的混合物。向纸浆中加入30%白垩作为填料。将纸浆稀释至浓度为3克/升，然后加入1克/升 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。纸浆的PH值为7.5，脱水能力为380毫升CSF。使用的阳离子聚合物是取代度为0.038的阳离子淀粉，它是在加溶胶之前先加入的。作为参比，使用实施例1中的比表面积为500平方米/克的同样铝改性的硅溶胶。

所得结果如下：

CS	溶胶 A	溶胶 B	溶胶 C	溶胶 D	市 售	
	千克/吨	千克/吨	千克/吨	千克/吨	溶 胶	CS F
					千克/吨	毫升
8	—	—	—	—	—	420
8	0.5					510
8	1.0					610
8	1.5					640
8		0.5				500
8		1.0				620
8		1.5				660
8			0.5			490
8			1.0			580
8			1.5			600
8				0.5		510
8				1.0		600
8				1.5		635
8					0.5	470
8					1.0	530
8					1.5	570

很明显，溶胶 A 至溶胶 D 都比比表面积为 500 平方米/克的市售溶胶更有效。

实施例 2 c

在与实施例 2 b 中同样的纸浆系统中评估溶胶 E、F、G 和 H。

然而在加阳离子淀粉之前，纸浆已适当打浆至打浆度为 3 1 0 毫升 C S F。仅加 5 千克/吨阳离子淀粉时，打浆度为 3 6 0 毫升 C S F。在下面列出的试验中，使用与实施例 2 a 中同样的阳离子淀粉，用量为 5 千克/吨，它是在溶胶之前加入的。作为参比，使用与前述实施例中同样的市售溶胶。

溶胶 E	溶胶 F	溶胶 G	溶胶 H	市 售 溶 胶	C S F 毫升
千克/吨	千克/吨	千克/吨	千克/吨	千克/吨	
0. 25					4 0 5
0. 5					4 1 5
	0. 25				4 2 0
	0. 5				4 3 0
		0. 25			4 2 5
		0. 5			4 4 5
			0. 25		3 9 5
			0. 5		4 1 5
				0. 25	3 7 5
				0. 5	4 0 0

从本实施例可以明显看出，与市售溶胶相比，新溶胶的用量可以减少一半而仍然得到同样好的或更好的结果。

实施例 2 d

为了研究在酸性 P H 值条件下具有高比表面积的新溶胶的效果，

用 40% 漂白松木硫酸盐浆与 60% 漂白桦木硫酸盐浆制备纸浆，而不加填料。用稀硫酸调整 PH 值至 5.3，再将纸浆稀释至浓度为 3 克/升。向得到的纸浆中加入 0.5 千克/吨明矾（以 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 计）。所用的阳离子型聚合物是与聚乙烯亚胺（PEI）结合使用的取代度为 0.035 的阳离子淀粉（CS）。溶胶是溶胶 L，用与前述相同的市售溶胶作为参比。不加其它药品，纸浆的 CSF 值为 200 毫升。

CS	PEI	溶胶 L	市 售	
			溶 胶	CSF
千克/吨	千克/吨	千克/吨	千克/吨	毫升
5	0.25			215
5	0.25	0.75		310
5	0.25		0.75	260

实施例 2 e

在本试验中，研究与溶胶 L 一起使用不同阳离子合成聚合物和阳离子淀粉（CS）所产生的脱水效果。用与前述同样的市售溶胶作为参比。在本实施例中使用浓度为 3 克/升，PH 值为 7.8 的磨木纸浆。未添加药品的纸浆的打浆度为 180 毫升 CSF。阳离子合成聚合物是阳离子聚丙烯酰胺（PAM）、聚（二烯丙基二甲基氯化铝）（Poly(DADMAC)）和阳离子聚酰胺基胺（PAA）。

						市 售
CS	PAM	Poly (DADMAU)	PAA	溶胶 L	溶 胶	CSF
千克/吨	千克/吨	千克/吨	千克/吨	千克/吨	千克/吨	毫升
6						240
6	0.3					310
6		0.3				295
6			0.3			285
6				1.0		395
6					1.0	330
6	0.3			1.0		500
6	0.3				1.0	395
6		0.3		1.0		455
6		0.3			1.0	345
6			0.3	1.0		425
6			0.3		1.0	340

可以看出，当溶胶与阳离子淀粉和阳离子合成聚合物结合使用时，得到了出乎意料的改进效果。

实施例 2 f

在本实施例中研究在酸性 PH 值下磨木纸浆的脱水效果。纸浆的 PH 值为 5.2，浓度为 3 克/升，以 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$

为基准，纸浆中已加入 2 千克/吨明矾。该纸浆的原始 CSF 值为 185 毫升。所用的阳离子型聚合物是单独使用或与实施例 2 a 同样的阳离子聚丙烯酰胺 (PAM) 结合使用的取代度为 0.045 的

阳离子淀粉。在加入溶胶（此处是溶胶 L）之前加入阳离子聚合物。
用与前述相同的市售溶胶作为参比。

	CS	PAM	溶胶 L	市售 溶 胶	CSF
	千克/吨	千克/吨	千克/吨	千克/吨	毫升
1.0	5			0.75	345
	5			1.0	365
	5		0.5		375
	5		0.75		395
1.5	5	0.2		0.5	400
	5	0.2		0.75	430
	5	0.2	0.5		470
	5	0.2	0.75		500

这些试验表明，在酸性纸浆中新溶胶有良好的特性，为了得到非常好的结果只需较低用量，当溶胶与天然阳离子聚合物和合成阳离子聚合物结合使用时也得到非常好的效果。